



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105073640 B

(45)授权公告日 2018.09.14

(21)申请号 201480019484.2

(22)申请日 2014.03.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105073640 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据
2013-075369 2013.03.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/058511 2014.03.26

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/157323 JA 2014.10.02

(73)专利权人 日本碍子株式会社

地址 日本国爱知县名古屋市瑞穗区须田町
2番56号

(72)发明人 萩尾健史 谷岛健二 市川真纪子

(74)专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210

代理人 李晓

(51)Int.Cl.
C01B 39/48(2006.01)
C01B 37/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 102639441 A,2012.08.15,
CN 101759573 A,2010.06.30,说明书第16
段.

审查员 强婧

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

DDR型沸石晶体的制造方法以及DDR型沸石膜的制造方法

(57)摘要

一种DDR型沸石晶体的制造方法,其具有至少混合二氧化硅、水、有机溶剂和作为结构导向剂的1-金刚烷胺,配制原料溶液的原料溶液配制工序,以及加热处理所述原料溶液生成DDR型沸石晶体的DDR型沸石晶体生成工序;所述有机溶剂为不含胺的有机溶剂,所述原料溶液为不含PRTR物质的原料溶液。本发明提供在原料溶液配制工序中,可不使用高环境负担的物质(PRTR物质),而容易地溶解结构导向剂的DDR型沸石晶体的制造方法。

1. 一种DDR型沸石晶体的制造方法,具有原料溶液配制工序以及DDR型沸石晶体生成工序,

所述原料溶液配制工序是至少混合二氧化硅、水、有机溶剂和作为结构导向剂的1-金刚烷胺,配制原料溶液的工序,

所述DDR型沸石晶体生成工序是加热处理所述原料溶液生成DDR型沸石晶体的工序,

所述有机溶剂为不含胺的有机溶剂,

所述原料溶液为不含PRTR物质的原料溶液,

所述有机溶剂含有70摩尔%以上的低级醇、丙酮、或低级醇与丙酮的混合物;

所述原料溶液配制工序中,将所述作为结构导向剂的1-金刚烷胺溶解在所述有机溶剂中,制作溶解有1-金刚烷胺的有机溶剂,混合所述溶解有1-金刚烷胺的有机溶剂、所述二氧化硅和所述水,

所述原料溶液中所述二氧化硅的以摩尔单位表示的含量,相对于所述原料溶液中所述有机溶剂的以摩尔单位表示的含量的比值为1~6,

所述原料溶液中所述水的以摩尔单位表示的含量,相对于所述原料溶液中所述有机溶剂的以摩尔单位表示的含量的比值为20~100。

2. 根据权利要求1所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述有机溶剂是碳原子数3以下的醇。

3. 根据权利要求1所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述低级醇是一元醇或二元醇。

4. 根据权利要求1~3中任意一项所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述低级醇是乙醇或乙二醇。

5. 根据权利要求1~3中任意一项所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述DDR型沸石晶体生成工序中,在将DDR型沸石晶种分散在所述原料溶液中之后,进行所述原料溶液的加热处理。

6. 一种DDR型沸石膜的制造方法,具有原料溶液配制工序以及制膜工序,

所述原料溶液配制工序是至少混合二氧化硅、水、有机溶剂和作为结构导向剂的1-金刚烷胺,配制原料溶液的工序,

所述制膜工序是将表面附着有DDR型沸石晶种的支撑体浸渍于所述原料溶液之后,进行水热合成,在所述支撑体的表面制造DDR型沸石膜的工序,

所述有机溶剂为不含胺的有机溶剂,

所述原料溶液为不含PRTR物质的原料溶液,

所述有机溶剂含有70摩尔%以上的低级醇、丙酮、或低级醇与丙酮的混合物;

所述原料溶液中所述二氧化硅的以摩尔单位表示的含量,相对于所述原料溶液中所述有机溶剂的以摩尔单位表示的含量的比值为1~6,

所述原料溶液中所述水的以摩尔单位表示的含量,相对于所述原料溶液中所述有机溶剂的以摩尔单位表示的含量的比值为20~100,

所述原料溶液配制工序中,将所述作为结构导向剂的1-金刚烷胺溶解在所述有机溶剂中,制作溶解有1-金刚烷胺的有机溶剂,混合所述溶解有1-金刚烷胺的有机溶剂、所述二氧化硅和所述水。

DDR型沸石晶体的制造方法以及DDR型沸石膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及DDR型沸石晶体的制造方法以及DDR型沸石膜的制造方法。更详细地说,涉及一种在原料溶液配制工序中,可以不使用高环境负担的物质(PRTR物质),而容易地溶解结构导向剂的DDR型沸石晶体的制造方法及DDR型沸石膜的制造方法。

背景技术

[0002] 沸石可被用作催化剂、催化剂载体、吸附材料等。此外,形成于金属或陶瓷构成的多孔质支撑体表面的沸石膜,可利用沸石的分子筛作用,用作气体分离膜或渗透汽化膜。

[0003] 根据其晶体结构,沸石存在LTA、MFI、MOR、AFI、FER、FAU、DDR等诸多种类。其中,DDR(Deca-Dodecasil 3R)型沸石是由二氧化硅构成主成分的晶体。并且,其细孔由含有八元氧环的多面体形成。进一步地,已知八元氧环的孔径为 4.4×3.6 埃。此内容记载于“W.M.Meier,D.H.Olson,Ch.Baerlocher,Atlas of zeolite structure types(沸石结构类型图谱),Elsevier(1996)”。

[0004] DDR型沸石在沸石中孔径相对较小,具有适于用作诸如二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、乙烷(C₂H₆)等低分子气体的分子筛膜的可能性。

[0005] 制造此类DDR型沸石时,通常是用水溶解二氧化硅及“作为结构导向剂的1-金刚烷胺”配制原料溶液,加热处理该原料溶液生成DDR型沸石晶体。并且,此时因为1-金刚烷胺难溶于水,为了促进1-金刚烷胺的溶解,需要在原料溶液中混合乙二胺、氟化钾等(例如,参考专利文献1,非专利文献1)。进一步地,在原料溶液中混合乙二胺、氟化钾等也是为了抑制其他晶相的生成。

[0006] 但是,乙二胺、氟化钾等是PRTR物质,环境负担大。此处,PRTR物质是指PRTR(Pollutant Release and Transfer Register:环境污染物排放和转移登记)制度(PRTR法)中的对象化学物。

[0007] 此外,有人公开了不使用PRTR物质而可制造DDR型沸石晶体及DDR型沸石膜的方法(例如,参考专利文献2、3,非专利文献2)。

[0008] 然而以往的不使用PRTR物质的制法中,存在诸如需要额外的操作、难以使原料溶液均匀等问题。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] [专利文献1]国际公开第2010/90049号

[0012] [专利文献2]国际公开第2011/46016号

[0013] [专利文献3]美国专利第4698217号说明书

[0014] 非专利文献

[0015] [非专利文献1]H.Gies,Journal of Inclusion Phenomena 2(夹杂现象期刊), (1984) 275-278

[0016] [非专利文献2]A.Stewart,D.W.Johnson and M.D.Shannon,Studies in Surface

Science and Catalysis vol.37 (表面科学和催化剂的研究37卷), (1988) 57-64

发明内容

[0017] 发明要解决的课题

[0018] 本发明是鉴于上述传统技术的问题的发明。本发明是一种在原料溶液制备工序中,可以不使用高环境负担的物质(PRTR物质),而容易地溶解结构导向剂的DDR型沸石晶体的制造方法及DDR型沸石膜的制造方法。

[0019] 解决课题的手段

[0020] 本发明可提供如下的DDR型沸石晶体的制造方法及DDR型沸石膜的制造方法。

[0021] [1]一种DDR型沸石晶体的制造方法,具有原料溶液配制工序以及DDR型沸石晶体生成工序,所述原料溶液配制工序是至少混合二氧化硅、水、有机溶剂和作为结构导向剂的1-金刚烷胺,配制原料溶液的工序,所述DDR型沸石晶体生成工序是加热处理所述原料溶液生成DDR型沸石晶体的工序;所述有机溶剂为不含胺的有机溶剂,所述原料溶液为不含PRTR物质的原料溶液。

[0022] [2]根据[1]所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述有机溶剂含有70摩尔%以上的低级醇、丙酮、或低级醇与丙酮的混合物。

[0023] [3]根据[2]所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述有机溶剂是碳原子数3以下的醇。

[0024] [4]根据[2]或[3]所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述低级醇是一元或二元的醇。

[0025] [5]根据[2]~[4]中任意一项所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述低级醇是乙醇或乙二醇。

[0026] [6]根据[1]~[5]中任意一项所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述原料溶液中所述水的以摩尔单位表示的含量,相对于所述原料溶液中所述有机溶剂的以摩尔单位表示的含量的比值为6以上。

[0027] [7]根据[6]所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述原料溶液中所述水的以摩尔单位表示的含量,相对于所述原料溶液中所述有机溶剂的以摩尔单位表示的含量的比值为6~100。

[0028] [8]根据[1]~[7]中任意一项所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述原料溶液中所述二氧化硅的以摩尔单位表示的含量,相对于所述原料溶液中所述有机溶剂的以摩尔单位表示的含量的比值为6以下。

[0029] [9]根据[1]~[8]中任意一项所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述原料溶液配制工序中,将所述作为结构导向剂的1-金刚烷胺溶解在所述有机溶剂中,制作溶解有1-金刚烷胺的有机溶剂,并混合所述溶解有1-金刚烷胺的有机溶剂、所述二氧化硅和所述水。

[0030] [10]根据[1]~[9]中任意一项所述的DDR型沸石晶体的制造方法,其中,所述DDR型沸石晶体生成工序中,在将DDR型沸石晶种分散在所述原料溶液中之后,进行所述原料溶液的加热处理。

[0031] [11]一种DDR型沸石膜的制造方法,具有原料溶液配制工序以及制膜工序,所述原

料溶液配制工序是至少混合二氧化硅、水、有机溶剂和作为结构导向剂的1-金刚烷胺,配制原料溶液的工序,所述制膜工序是将表面附着有DDR型沸石晶种的支撑体浸渍于所述原料溶液之后,进行水热合成,在所述支撑体的表面制造DDR型沸石膜的工序;所述有机溶剂为不含胺的有机溶剂,所述原料溶液为不含PRTR物质的原料溶液。

[0032] 发明效果

[0033] 本发明的DDR型沸石晶体的制造方法,在原料溶液配制工序中,因为混合有“不含胺的有机溶剂”,通过该“不含胺的有机溶剂”可以容易地溶解作为结构导向剂的1-金刚烷胺。此外,用于促进1-金刚烷胺溶解的上述“不含胺的有机溶剂”是“不含胺”的溶剂,因此可以不使用作为PRTR物质的乙二胺等而溶解1-金刚烷胺。此外,因为原料溶液不含PRTR物质,所以本发明的DDR型沸石晶体的制造方法是一种不混入和排放PRTR物质的制造方法。

[0034] 此外,同样地,本发明的DDR型沸石膜的制造方法也在原料溶液配制工序中,因为混合有“不含胺的有机溶剂”,因此通过该“不含胺的有机溶剂”可以容易地溶解作为结构导向剂的1-金刚烷胺。并且,用于促进1-金刚烷胺溶解的上述“不含胺的有机溶剂”是“不含胺”的溶剂,因此可以不使用作为PRTR物质的乙二胺等而溶解1-金刚烷胺。此外,因为原料溶液不含PRTR物质,所以本发明的DDR型沸石膜的制造方法是一种不混入和排放PRTR物质的制造方法。

具体实施方式

[0035] 以下,对用于实施本法的方式进行具体说明。本发明并非限定于以下的实施方式,应做如下理解:在不超出本发明的要旨的范围内,可以基于本领域技术人员的通常知识,适宜地加以设计改变、改良等。

[0036] (1) DDR型沸石晶体的制造方法:

[0037] 本发明的DDR型沸石晶体的制造方法的一种实施方式具有原料溶液配制工序和DDR型沸石晶体生成工序。并且,原料溶液配制工序是“至少混合二氧化硅、水、有机溶剂和作为结构导向剂的1-金刚烷胺”,配制原料溶液的工序。进一步地,DDR型沸石晶体生成工序是加热处理原料溶液,生成DDR型沸石晶体的工序。并且,上述“有机溶剂”为不含胺的有机溶剂,上述“原料溶液”为不含PRTR物质的原料溶液。

[0038] 以这样的方式,本发明的DDR型沸石晶体的制造方法,在原料溶液配制工序中,因为混合有“不含胺的有机溶剂”,通过该“不含胺的有机溶剂”可以容易地溶解作为结构导向剂的1-金刚烷胺。此外,用于促进1-金刚烷胺溶解的上述“不含胺的有机溶剂”是“不含胺”的溶剂,因此可以不使用作为PRTR物质的乙二胺等而溶解1-金刚烷胺。因此,本实施方式的DDR型沸石晶体的制造方法,在原料溶液制备工序中,可以不使用高环境负担的物质(PRTR物质),而容易地溶解结构导向剂。

[0039] 以下,对于本实施方式的DDR型沸石晶体的制造方法的各个工序进行具体说明。

[0040] (1-1) 原料溶液配制工序;

[0041] 本实施方式的DDR型沸石晶体的制造方法中,原料溶液配制工序是至少混合二氧化硅、水、“不含胺的有机溶剂”和作为结构导向剂的1-金刚烷胺,配制原料溶液的工序。并且,原料溶液中不含PRTR物质。

[0042] 原料溶液配制工序中,通过在原料溶液中含有有机溶剂,作为结构导向剂的1-金

刚烷胺变得易于溶解。混合原料溶液中的各成分时的顺序没有特别限定。但是,使用胶体二氧化硅作为二氧化硅源时,优选使胶体二氧化硅或有机溶剂的其中之一先与水混合,再进行混合。为了进一步促进作为结构导向剂的1-金刚烷胺的溶解,优选实行如下的溶解方法。即,优选将作为结构导向剂的1-金刚烷胺溶解在有机溶剂中,制作“溶解有1-金刚烷胺的有机溶剂”,混合“溶解有1-金刚烷胺的有机溶剂”和“水和二氧化硅源的混合溶液”。因为1-金刚烷胺(结构导向剂)易于溶解在有机溶剂中,通过预先将1-金刚烷胺(结构导向剂)溶解在有机溶剂中,可使原料溶液配制工序中的1-金刚烷胺的溶解更容易地进行。

[0043] 原料溶液配制工序中,有机溶剂优选含有70摩尔%以上的低级醇、丙酮、或低级醇与丙酮的混合物,进一步优选含有80摩尔%以上。并且,有机溶剂优选为低级醇、丙酮、或低级醇与丙酮的混合物。通过使有机溶剂为如上所述的化合物或混合物,可以容易地溶解作为结构导向剂的1-金刚烷,获得均匀的原料溶液。因为1-金刚烷胺难溶于水,为使原料溶液均匀,需要使有机溶剂具有“在1-金刚烷胺和水之间充当中介”的功能。即,需要有机溶剂可以溶解结构导向剂,并且,可以溶解在水中。低级醇因为具有烷基和OH基,符合可溶解结构导向剂并且可溶解于水的上述条件。此外,丙酮因为“C=O”(羰基)的键合部分具有极性,因此符合上述条件。本说明书中,“低级醇”意指碳原子数5以下的醇。有机溶剂中含有的上述低级醇,优选碳原子数3以下的醇。进一步地,优选有机溶剂为碳原子数3以下的醇。由此,可以更容易地溶解1-金刚烷胺,获得均匀的原料溶液。有机溶剂的碳原子数越多,疏水性越高,越难溶于水。此外,可推测如果碳原子数增加,结构变得复杂,空间位阻增大,趋于产生阻碍1-金刚烷胺与二氧化硅的接触的作用。因此,作为有机溶剂,优选碳原子数3以下的醇和丙酮。此外,优选上述低级醇为一元或二元醇。有机溶剂为三元以上的醇的话,虽然更易于溶于水,但是水和有机溶剂间的氢键增加,有时原料溶液中的SiO₂源的均匀性降低。因此,通过使用2元以下的醇作为有机溶剂,可以调整有机溶剂和水间的成键性,防止原料溶液内产生不均匀。此处,“SiO₂源”是指原料溶液中具有“Si-O”键的物质,例如,可以举出硅溶胶、有机硅、硅醇盐(例如,原硅酸四甲酯、原硅酸四乙酯等)、硅酸钠等。此外,作为一元醇,优选甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或戊醇。作为二元醇,优选乙二醇、丙二醇(例如,1,2-丙二醇等)、丁二醇(例如,1,2-丁二醇等)或戊二醇(例如,1,2-戊二醇等)。此外,有机溶剂中混合的上述低级醇,优选乙醇或乙二醇。

[0044] 原料溶液中的水的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,优选为6以上,更优选为6~100,特别优选为20~100。原料中的水的含量(摩尔),相对于原料溶液中的有机溶剂的含量(摩尔)的比值(水/有机溶剂)小于6的话,有难以均匀地混合二氧化硅源的问题。上述比值(水/有机溶剂)小于20的话,有DDR型沸石晶体生成工序中发生凝胶化,生成物中混入无定形物(非晶体)的问题。

[0045] 原料溶液中的二氧化硅(SiO₂)的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,优选为6以下,更优选为1~6,特别优选为1~4。原料中的二氧化硅的含量(摩尔),相对于原料溶液中的有机溶剂的含量(摩尔)的比值(二氧化硅/有机溶剂)小于1的话,有DDR型沸石晶体生成工序中发生凝胶化,生成物中混入无定形物(非晶体)的问题。原料中的二氧化硅的含量(摩尔),相对于原料溶液中的有机溶剂的含量(摩尔)的比值大于6的话,有难以均匀地混合二氧化硅源的问题。

[0046] 此外,原料溶液中的二氧化硅(SiO₂)的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶

液中的氧化铝(Al_2O_3)的“以摩尔单位表示的含量”的比值,优选为50以上,更优选为70以上,特别优选为100以上。小于50的话,有DDR晶体变得难以成长的问题。

[0047] (1-2) DDR型沸石晶体生成工序;

[0048] DDR型沸石晶体生成工序是加热处理原料溶液,生成DDR型沸石晶体的工序。作为加热处理原料溶液时的温度条件,优选 $150\sim 220^\circ C$,更优选 $160\sim 200^\circ C$,特别优选 $160\sim 180^\circ C$ 。低于 $150^\circ C$ 的话,有DDR型沸石晶体变得难以生成的问题。高于 $220^\circ C$ 的话,有在生成DDR型沸石晶体的同时容易生成其他晶相的问题。作为加热处理原料溶液的时间,优选为24小时以上,更优选36小时以上,特别优选48小时以上。短于24小时的话,有不能充分地生成DDR型沸石晶体的问题。此外,优选原料溶液在静置状态下进行加热处理。

[0049] DDR型沸石晶体生成工序中,通过在将DDR型沸石晶种分散在原料溶液中之后,进行原料溶液的加热处理,可以降低加热温度,进一步地可以缩短加热处理的时间。在将DDR型沸石晶种分散在原料溶液中的情况下,作为加热处理原料溶液时的温度条件,优选 $100\sim 200^\circ C$,更优选 $120\sim 180^\circ C$,特别优选 $120\sim 160^\circ C$ 。低于 $100^\circ C$ 的话,有DDR型沸石晶体的结晶性降低的问题。高于 $200^\circ C$ 的话,有在生成DDR型沸石晶体的同时容易生成其他晶相的问题。作为加热处理原料溶液的时间,优选4小时以上,更优选4~24小时,特别优选4~16小时。短于4小时的话,有不能充分地生成DDR型沸石晶体的问题。原料溶液中的DDR型沸石晶种的含有率,优选为0.003~10质量%,更优选为0.05~3质量%,特别优选为0.06~2质量%。少于0.003质量%的话,有DDR型沸石晶体的分散性降低的问题。多于10质量%的话,有原料不够遍及所有晶种,各个DDR型沸石晶体不能充分结晶的问题。

[0050] 此外,DDR型沸石晶种优选含有作为结构导向剂的1-金刚烷胺。由此,可具有加热处理中的稳定性增加,易于获得作为晶种的效用的优点。

[0051] DDR型沸石晶种优选平均粒径为 $30\sim 300\mu m$,更优选为 $50\sim 250\mu m$,特别优选为 $50\sim 150\mu m$ 。平均粒径小于 $30\mu m$ 的话,有因凝聚等长期保存变得困难的问题,进一步地有变得难以获得均匀的DDR晶体的问题。平均粒径大于 $300\mu m$ 的话,有加热处理前发生沉淀不能获得均匀的DDR晶体的问题。平均粒径是用动态光散射法测定的值。

[0052] DDR型沸石晶种的比表面积优选为 $50\sim 500m^2/g$,更优选为 $70\sim 300m^2/g$,特别优选为 $100\sim 300m^2/g$ 。小于 $50m^2/g$ 的话,有加热处理前发生沉淀不能获得均匀的DDR晶体的问题。比表面积大于 $500m^2/g$ 的话,有因凝聚等变得难以获得均匀的DDR晶体的问题。比表面积是用流动法BET单点法测定的值。

[0053] DDR型沸石晶种的制造方法没有特别限定,可以根据国际公开2010/090049号所记载的晶种的制法进行制作。此外,按照本发明的DDR型沸石晶体的制造方法制造DDR型沸石晶体之后,优选将按照本发明的DDR型沸石晶体的制造方法而获得的DDR型沸石晶体作为晶种。此外,优选将获得的DDR型沸石使用球磨机、珠磨机等进行粉碎,成为所需平均粒径的DDR型沸石晶种。特别地,优选使用珠磨机进行粉碎。

[0054] (1-3) 洗涤工序;

[0055] 本实施方式的DDR型沸石晶体的制造方法,优选在DDR型沸石晶体生成工序之后,具有用水洗涤生成的DDR型沸石晶体的洗涤工序。洗涤工序中的洗涤方法没有特别限定,例如,优选通过向在DDR型沸石晶体生成工序中获得的、含有DDR型沸石晶体的生成物中,加入纯水进行离心分离,进行洗涤的方法。

[0056] (2) DDR型沸石膜的制造方法:

[0057] 本发明的DDR型沸石膜的制造方法的一种实施方式具有原料溶液配制工序和制膜工序。原料溶液配制工序是“至少混合二氧化硅、水、有机溶剂和作为结构导向剂的1-金刚烷胺”,配制原料溶液的工序。进一步地,原料溶液配制工序中,有机溶剂为不含胺的有机溶剂,原料溶液为不含PRTR物质的原料溶液。制膜工序是将表面附着有DDR型沸石晶种的支撑体浸渍于原料溶液之后,进行水热合成,在支撑体的表面制造DDR型沸石膜的工序。本实施方式的DDR型沸石膜的制造方法,因为在原料溶液配制工序中,混合有“不含胺的有机溶剂”,因此通过该“不含胺的有机溶剂”可以容易地溶解作为结构导向剂的1-金刚烷胺。并且,用于促进1-金刚烷胺溶解的上述“不含胺的有机溶剂”是“不含胺”的溶剂,因此可以不使用作为PRTR物质的乙二胺等而溶解1-金刚烷胺。此外,因为原料溶液不含PRTR物质,本发明的DDR型沸石膜的制造方法是一种不混入和排放PRTR物质的制造方法。

[0058] (2-1) 原料溶液配制工序:

[0059] 本实施方式的DDR型沸石膜的制造方法中的原料溶液配制工序,优选与上述的本发明的“DDR型沸石晶体”的制造方法中的原料溶液配制工序一致。

[0060] (2-2) 制膜工序:

[0061] 本实施方式的DDR型沸石膜的制造方法中的制膜工序,如上所述,是将表面附着有DDR型沸石晶种的支撑体浸渍于原料溶液之后,进行水热合成,在支撑体的表面制造DDR型沸石膜的工序。

[0062] “表面附着有DDR型沸石晶种的支撑体”优选通过将含有DDR型沸石晶种的浆料涂布在支撑体的表面上,进行干燥而制作。含有DDR型沸石晶种的浆料优选为将DDR型沸石晶种分散在醇中的浆料。作为醇,优选乙醇。浆料中DDR型沸石晶种的含有率优选为0.001~0.5质量%,更优选为0.005~0.3质量%,特别优选为0.01~0.2质量%。少于0.001质量%的话,有DDR型沸石膜成长得不均匀的问题。多于0.5质量%的话,有DDR型沸石膜变厚的问题。

[0063] 支撑体优选为多孔质(多孔质支撑体)。多孔质支撑体优选由陶瓷形成。作为构成多孔质支撑体的陶瓷,可举出有,氧化铝、莫来石、堇青石、碳化硅、氧化钛、氧化锆、玻璃、它们的复合物等。多孔质支撑体的形状没有特别限定,可根据用途为任意形状。可举出例如,板状、筒状、蜂窝形状、整体型(Monolith)等。其中,优选蜂窝形状或整体型。这些形状可以加大单位体积的膜面积。另外,“整体型”意指形成有多个“作为流体流路,在两端面间延伸的同时在两端面开口的”贯通孔的柱状。可举出例如,与贯通孔延伸方向正交的截面形状如同莲藕的“与藕孔延伸方向正交的截面”的形状。

[0064] 多孔质支撑体的制造方法没有特别限定,可以使用公知的方法。可举出例如以下的方法。首先,混炼含有规定陶瓷原料的成形原料,使用可形成整体型成形体的挤压口模进行挤出成形,得到具有整体型的成形体。然后,将整体型成形体干燥、烧成,由此得到整体型的多孔质支撑体。

[0065] 制作“表面附着有DDR型沸石晶种的支撑体”后,将该“表面附着有DDR型沸石晶种的支撑体”浸渍于原料溶液,之后进行水热合成,在支撑体表面制造DDR型沸石膜。形成于支撑体表面的DDR型沸石膜是通过水热合成,多个DDR型沸石晶种在支撑体表面之上成长为膜状所得之物。

[0066] 具体地,优选在加入原料溶液的耐热容器等中,加入“表面附着有DDR型沸石晶种的支撑体”,通过加热进行水热合成,在支撑体表面上形成DDR型沸石膜。

[0067] 水热合成时的温度条件为100~180℃,更优选为120~160℃,特别优选为120~150℃。小于100℃下进行水热合成时,用于形成DDR型沸石膜的必要时间过长。在超过180℃下进行水热合成时,有生成其他与DDR型沸石不同的晶相的问题。水热合成的时间,也与DDR型沸石晶种的量有关,优选10小时以上,更优选10~50小时,特别优选10~40小时。

[0068] 本实施方式的DDR型沸石膜的制造方法,优选在制膜工序之后,具有用于除去结构导向剂的结构导向剂除去工序。结构导向剂除去工序优选为,将获得的“形成有DDR型沸石膜(含有1-金刚烷胺的DDR型沸石膜)的多孔质支撑体”在425~600℃下进行15~200小时的加热的工序。加热温度更优选为440~550℃,特别优选为440~500℃。加热时间更优选为15~100小时,特别优选为15~50小时。由此,可以燃烧除去1-金刚烷胺,获得配设于多孔质支撑体的孔单元的壁面上的DDR型沸石膜(不含1-金刚烷胺的DDR型沸石膜)。加热温度低于425℃的话,有不能充分地除去结构导向剂的问题。此外,加热温度高于600℃的话,有DDR型沸石膜破裂的问题。加热时间短于15小时的话,有不能充分地除去结构导向剂的问题。此外,加热时间长于200小时的话,有DDR型沸石膜破裂、制造成本升高的问题。

[0069] 形成于支撑体表面的DDR型沸石膜(不含1-金刚烷胺的DDR型沸石膜)的厚度为0.5~4μm,更优选为0.5~2μm,特别优选为0.5~1μm。比4μm更厚的话,有被处理流体透过得到的DDR型沸石膜时的透过速度降低的问题,进一步地,将成为结构导向剂脱离时产生缺陷的原因。比0.5μm更薄的话,有得到的DDR型沸石膜的分离性能降低的问题。DDR型沸石膜(不含1-金刚烷胺的DDR型沸石膜)的膜厚是通过沿厚度方向切断的截面的电子显微镜照片测定的5处截面位置的膜厚的平均值。

[0070] 实施例

[0071] 以下通过实施例对本发明进一步进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0072] (实施例1)

[0073] 在氟树脂制的250cm³的密闭容器中加入9.97g的乙醇(甘糖化学社制)后,加入1.98g的1-金刚烷胺(Sigma-Aldrich公司制),通过用振动器振荡使1-金刚烷胺完全溶解。作为乙醇,使用乙醇浓度95质量%乙醇水溶液(乙醇和水的混合溶液,不含胺)。在另一容器中,作为晶核加入149.47g含有0.500质量%的DDR型沸石微晶的水溶液(含晶核液),加入97.90g含有30质量%二氧化硅的二氧化硅溶胶(Snowtex S,日产化学工业社制)搅拌,获得“含晶核的二氧化硅溶胶”。此处,“晶核”是指作为DDR型沸石晶体成长的晶核的微晶体。然后,将得到的“含晶核的二氧化硅溶胶”迅速加入到之前准备的装有“溶解有1-金刚烷胺的乙醇”(1-ADA乙醇溶液)的密闭容器中,用振动器振荡至密闭容器内的混合液变得透明。由此,得到原料溶液(原料溶胶)。振荡时间为1小时。原料溶液中不含PRTR物质。表1中所示的“1-ADA有机溶剂溶液溶解方法”是,将“溶解有1-金刚烷胺的有机溶剂”溶解在“含晶核的二氧化硅溶胶”中的方法。实施例1中,以乙醇作为有机溶剂。

[0074] 原料溶液中的水的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,为54.5。此外,原料溶液中的二氧化硅的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,为2.3。

[0075] 用作晶核的DDR型沸石晶体,是根据国际公开第2010/090049记载的方法,通过制

作DDR型沸石粉末,将其粉碎而得到的。从DDR型沸石粉末制作晶核的方法具体如下。将比表面积 $16.07\text{m}^2/\text{g}$ 的DDR型沸石晶体用Ashizawa Finetech公司制造的珠磨机(商品名:Star Mill)进行120分钟粉碎处理。粉碎处理后在3000rpm下进行15分钟的离心分离,除去粗颗粒,得到比表面积 $106\text{m}^2/\text{g}$ 的晶核。

[0076] 接着,加热(水热合成)原料溶液,生成DDR型沸石晶体。具体来说,将原料溶液加入带有内容积 300cm^3 的氟树脂制内筒的不锈钢制耐压容器。然后,将容器中的原料溶液在静置状态下进行 160°C 、16小时加热(进行水热合成)。水热合成后,通过重复2次“在分散有晶体(DDR型沸石晶体)的溶液中加入纯水,进行离心分离的操作”,进行洗涤。

[0077] 将得到的晶体(生成物)进行XRD测定(X射线粉末衍射测定),结果是确认其为DDR型沸石晶体。具体地,将上述洗涤后的晶体的一部分在 80°C 下干燥过夜,得到干燥粉末。然后,通过XRD测定(X射线粉末衍射测定)确认得到的干燥粉末的晶相。将部分制造条件和生成物表示于表1。表1中,“1-ADA”意味着“1-金刚烷胺”。

[0078] [表1]

[0079]

实施例	有机溶剂	1-ADA 有机溶剂 溶解方法	原料溶液组成 (摩尔比)				水/有机溶剂 (摩尔/摩尔)	二氟甲烷/ 有机溶剂 (摩尔/摩尔)	水热合成条件		生成物
			二氧化硅	1-ADA	有机溶剂	水			温度 (°C)	时间 (小时)	
实施例 1	乙醇	煮沸	1	0.027	0.44	24	54.5	2.3	160	16	DDR
实施例 2	乙醇	煮沸	1	0.016	0.26	21	80.8	3.8	160	16	DDR
实施例 3	乙醇	煮沸	1	0.027	0.89	23.2	26.1	1.1	160	16	DDR
实施例 4	乙醇	煮沸	1	0.027	1.33	21.6	16.2	0.8	160	16	DDR+无定形
实施例 5	乙醇	煮沸	1	0.027	2.21	18.4	8.3	0.5	160	16	DDR+无定形
实施例 6	乙醇	室温放置	1	0.027	0.44	24	54.5	2.3	120	16	DDR
实施例 7	乙醇	室温放置	1	0.027	0.44	24	54.5	2.3	140	16	DDR
实施例 8	乙醇	室温放置	1	0.027	0.44	24	54.5	2.3	138	20	DDR
实施例 9	EG	煮沸	1	0.027	0.37	24.7	66.8	2.7	160	17	DDR
实施例 10	丙酮	室温放置	1	0.039	0.70	24.7	35.3	1.4	150	10	DDR

[0080] (实施例2)

[0081] 使配制原料溶液时的乙醇的添加量为5.38g,1-金刚烷胺的添加量为1.073g。进一步地,使“含晶核的二氧化硅溶胶”的晶核浓度为0.690质量%,“含晶核的二氧化硅溶胶”的添加量为108.91g。进一步地,使“含有30质量%二氧化硅的二氧化硅溶胶”的添加量为90.95g。使上述条件之外的条件与实施例1一致,获得DDR型沸石晶体。原料溶液中的水的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,为80.8。此外,原料溶液中的二氧化硅的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,为3.8。将部分制造条件和生成物表示于表1。

[0082] (实施例3)

[0083] 在氟树脂制的100cm³的密闭容器中加入6.64g的乙醇(甘糖化学社制)后,加入0.66g的1-金刚烷胺(Sigma-Aldrich公司制),通过用振荡器振荡使1-金刚烷胺完全溶解。作为乙醇,使用乙醇浓度95质量%乙醇水溶液(乙醇和水的混合溶液,不含胺)。在另一容器中,作为晶核加入46.49g含有0.536质量%的DDR型沸石微晶的水溶液(含晶核液),加入32.63g含有30质量%二氧化硅的二氧化硅溶胶(Snowtex S,日产化学工业社制)搅拌,获得“含晶核的二氧化硅溶胶”。然后,将得到的“含晶核的二氧化硅溶胶”迅速加入到之前准备的装有“溶解有1-金刚烷胺的乙醇”的密闭容器中,用振荡器振荡至密闭容器内的混合液变得透明,得到原料溶液(原料溶胶)。振荡时间为1小时。原料溶液中不含PRTR物质。

[0084] 原料溶液中的水的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,为26.1。此外,原料溶液中的二氧化硅的以摩尔单位表示的含量,相对于原料溶液中的有机溶剂的以摩尔单位表示的含量的比值,为1.1。

[0085] 作为晶核使用的DDR型沸石微晶,使用与实施例1中所使用的同样的物质。

[0086] 接着,加热(水热合成)原料溶液,生成DDR型沸石晶体。具体的方法,除将原料溶液加入带有内容积100cm³的氟树脂制内筒的不锈钢制耐压容器之外,使用与实施例1同样的方法。

[0087] 与实施例1同样地,将得到的晶体(生成物)进行XRD测定(X射线粉末衍射测定),结果是确认其为DDR型沸石晶体。将部分制造条件和生成物表示于表1。

[0088] (实施例4)

[0089] 使配制原料溶液时的乙醇的添加量为9.97g,“含晶核的二氧化硅溶胶”的晶核浓度为0.625质量%，“含晶核的二氧化硅溶胶”的添加量为39.85g。使上述条件之外的条件与实施例3一致,获得DDR型沸石晶体。原料溶液中的水的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,为16.2。此外,原料溶液中的二氧化硅的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,为0.8。将部分制造条件和生成物表示于表1。表1的“生成物”栏的“DDR+无定形”,意味着DDR晶体与无定形的二氧化硅的混合物。

[0090] (实施例5)

[0091] 使配制原料溶液时的乙醇的添加量为16.61g,“含晶核的二氧化硅溶胶”的晶核浓度为0.938质量%，“含晶核的二氧化硅溶胶”的添加量为2.56g。使上述条件之外的条件与实施例3一致,获得DDR型沸石晶体。原料溶液中的水的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,为8.3。此外,原料溶液中的二氧化硅的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,为0.5。将部分制造条件和生成物表示于表1。

[0092] (实施例6)

[0093] 除使“1-ADA乙醇溶液溶解方法”为“室温放置”,在120℃下进行16小时水热合成之外,与实施例1同样地获得DDR型沸石晶体。将部分制造条件和生成物表示于表1。

[0094] (实施例7)

[0095] 除在140℃下进行16小时水热合成之外,与实施例6同样地获得DDR型沸石晶体。将部分制造条件和生成物表示于表1。

[0096] (实施例8)

[0097] 使加热(水热合成)原料溶液生成DDR型沸石晶体时的加热温度为138℃,加热时间为20小时。此外,使“1-ADA乙醇溶液溶解方法”为“室温放置”。使上述条件之外的条件与实施例1一致,获得DDR型沸石晶体。将部分制造条件和生成物表示于表1。

[0098] (实施例9)

[0099] 在氟树脂制的100cm³的密闭容器中加入2.60g的乙二醇(EG)(岸田化学社制)。进一步地,在该容器中加入0.454g的1-金刚烷胺(Sigma-Aldrich公司制),通过用振荡器振荡使1-金刚烷胺完全溶解。在另一容器中,作为晶核加入34.25g含有0.500质量%的DDR型沸石微晶的水溶液(含晶核液),加入22.418g含有30质量%二氧化硅的二氧化硅溶胶(Snowtex S,日产化学工业社制)搅拌,获得“含晶核的二氧化硅溶胶”。然后,将得到的“含晶核的二氧化硅溶胶”迅速加入到之前准备的装有“溶解有1-金刚烷胺的乙二醇”的密闭容器中,用振荡器振荡至密闭容器内的混合液变得透明,得到原料溶液(原料溶胶)。振荡时间为70分钟。原料溶液中不含PRTR物质。实施例9中,以乙二醇(EG)作为有机溶剂。

[0100] 原料溶液中的水的“以摩尔单位表示的含量”,相对于原料溶液中的有机溶剂的“以摩尔单位表示的含量”的比值,为66.8。此外,原料溶液中的二氧化硅的以摩尔单位表示的含量,相对于原料溶液中的有机溶剂的以摩尔单位表示的含量的比值,为2.7。

[0101] 作为晶核使用的DDR型沸石微晶,使用与实施例1中所使用的同样的物质。

[0102] 接着,加热(水热合成)原料溶液,生成DDR型沸石晶体。具体的方法,除将原料溶液加入带有内容积80cm³的氟树脂制内筒的不锈钢制耐压容器之外,使用与实施例1同样的方法。将部分制造条件和生成物表示于表1。

[0103] (实施例10)

[0104] 除将原料溶液中的乙醇改为丙酮(岸田化学社制),将“1-ADA乙醇溶液溶解方法”设为“室温放置”之外,与实施例3同样地生成DDR型沸石晶体。将部分制造条件和生成物表示于表1。实施例10中,以丙酮作为有机溶剂。

[0105] (实施例11)

[0106] 将0.08g的实施例1中得到的DDR型沸石晶体分散在130g的乙醇中,配制晶种引入用浆料。

[0107] 接着,将整体型多孔质支撑体放置为一侧端面朝向铅直方向上侧。然后,在多孔质支撑体的上述一侧端面的上侧,配置出口粗大的“广口漏斗”。广口漏斗的出口直径与多孔质支撑体的上述一侧端面的直径的大小程度相同。然后,将得到的晶种引入用浆料注入广口漏斗,使从广口漏斗的出口流出的晶种引入用浆料,流入整体式多孔质支撑体的孔单元内。然后,晶种引入用浆料会通过多孔质支撑体的孔单元(晶种引入用浆料流下操作)。流入多孔质支撑体的孔单元内的晶种引入用浆料为160cm³。多孔质支撑体是底面直径30mm、中心轴方向上的长度160mm的圆柱形。此外,多孔质支撑体中,形成有61根“从一侧端面延伸至另一侧端面的同时在两端面开口”的孔单元。另外,孔单元的与中心轴方向正交的截面的直径(孔单元直径)为2.14mm。此外,多孔质支撑体的平均孔径为0.1μm。此外,多孔质支撑体是在氧化铝基材的表面形成有氧化铝层的支撑体。

[0108] 使晶种引入用浆料流入多孔质支撑体的孔单元内,在孔单元内的壁面上涂布晶种引入用浆料(DDR型沸石晶种)后,在风速2~7m/秒的条件下,使空气在孔单元内流动。使空

气在孔单元内流动的操作在室温下进行。此外,孔单元内流动空气的时间为10分钟。由此,可干燥涂布于孔单元内的壁面的品种引入用浆料(干燥操作)。

[0109] 将分别进行一次上述“品种引入用浆料流下操作”及“干燥操作”的一系列操作作为“一循环操作”时,合计进行2次该“一循环操作”,得到附着有品种的多孔质支撑体。

[0110] 在氟树脂制的容器中加入5.382g的乙醇(甘糖化学社制),1.073g的1-金刚烷胺(Sigma-Aldrich公司制),使1-金刚烷胺完全溶解。在别的容器中加入90.95g含有30质量%二氧化硅的二氧化硅溶胶(Snowtex S,日产化学工业社制)和离子交换水108.2g,搅拌1分钟配制二氧化硅分散液。然后,将之前准备的溶解有1-金刚烷胺的乙醇溶液加入二氧化硅分散液中,用振动器搅拌90分钟,配制膜形成用原料溶液。

[0111] 在带有容积300cm³的氟树脂制内筒的不锈钢制耐压容器中,放置附着有品种的多孔质支撑体,加入配制的膜形成用原料溶液,在138℃(合成温度)下进行30小时(合成时间)的加热处理(水热合成)。由此,在多孔质支撑体的孔单元内的壁面上,形成DDR型沸石膜(含有1-金刚烷胺的DDR型沸石膜)。然后取出形成有DDR型沸石膜(含有1-金刚烷胺的DDR型沸石膜)的多孔质支撑体,用水进行72小时的洗涤。

[0112] 在450℃下加热得到的“形成有DDR型沸石膜(含有1-金刚烷胺的DDR型沸石膜)的多孔质支撑体”50小时。由此,燃烧除去1-金刚烷胺,获得配设于多孔质支撑体的孔单元的壁面的DDR型沸石膜(不含1-金刚烷胺的DDR型沸石膜)。

[0113] 用XRD测定(X射线粉末衍射测定)确认得到的膜为DDR型沸石膜。

[0114] 根据实施例1~6可知,通过在原料溶液中含有有机溶剂,可以不使用PRTR物质而容易地溶解1-金刚烷胺,可以获得DDR型沸石晶体。此外,根据实施例7可知,通过在膜形成原料溶液中含有有机溶剂,可以不使用PRTR物质而容易地溶解1-金刚烷胺,可以获得DDR型沸石膜。根据实施例4,5可知,乙醇量较多的话,将生成DDR型沸石晶体和无定形的二氧化硅。

[0115] 工业上的可利用性

[0116] 本发明的DDR型沸石晶体的制造方法,可以适用于DDR型沸石晶体的制造。本发明的DDR型沸石膜的制造方法,可以适用于DDR型沸石膜的制造。